

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114067

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

F25B 17/08

B01D 53/04

B01D 53/26

B01D 53/28

B01J 20/18

B01J 20/34

B60H 1/32

B60H 3/00

(21)Application number : 2001-309856

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
DENSO CORP

(22)Date of filing : 05.10.2001

(72)Inventor : KAKIUCHI HIROYUKI
TAKEWAKI TAKAHIKO
TAKUMI HIDEAKI
YAMAZAKI MASANORI
WATANABE NOBU

(54) ADSORPTION HEAT PUMP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adsorption heat pump or a dehumidifying air conditioner capable of adsorbing or desorbing an adsorptive in a low relative vapor pressure

range.

SOLUTION: The adsorption heat pump comprises the adsorptive, an adsorbing/desorbing part with an adsorbing material to adsorb or desorb the adsorptive, an evaporation part for evaporating the adsorptive connected to the adsorbing/desorbing part, and a condensation part for condensing the adsorptive connected to the adsorbing/desorbing part. In the adsorption heat pump, the adsorbing material is zeolite with A) the framework density from 10.0 T/1,000 \AA^3 to 16.0 T/1,000 \AA^3 ; B) the pore diameter from 3 \AA to 10 \AA ; and C) the differential adsorption heat from 40 kJ/mol to 65 kJ/mol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-114067

(P2003-114067A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
F 2 5 B 17/08		F 2 5 B 17/08	Z 3 L 0 9 3
B 0 1 D 53/04		B 0 1 D 53/04	F 4 D 0 1 2
53/26	1 0 1	53/26	1 0 1 D 4 D 0 5 2
53/28		53/28	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-309856(P2001-309856)

(22) 出願日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 垣内 博行

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着ヒートポンプ

(57) 【要約】

【課題】 吸着質を低相対蒸気圧域で吸脱着しうる吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を提供する。

【解決手段】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が

A) フレームワーク密度が10.0 T/1,000 Å³

以上16.0 T/1,000 Å³以下、

B) 細孔径が3 Å以上10 Å以下、かつ

C) 微分吸着熱が40 kJ/mol以上65 kJ/mol以下、であるゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が

A) フレームワーク密度が $10.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以下、

B) 細孔径が 3 \AA 以上 10 \AA 以下、かつ

C) 微分吸着熱が 40 kJ/mol 以上 65 kJ/mol 以下、であるゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【請求項2】 該吸着材が、相対蒸気圧 0.05 以上 0.30 以下の範囲に、相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上である相対蒸気圧域を有する吸着材である請求項1記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項3】 吸着材が、相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項1又は2に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項4】 該ゼオライトが、骨格構造にアルミニウムとリンを含むゼオライトであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項5】 該ゼオライトがアルミノフォスフェートである請求項1～4のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプを車両室内の空調に使用することを特徴とする車両用空調装置。

【請求項7】 吸着材により水分が吸着される処理空気10の経路と、加熱源によって加熱された後、前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気11の経路とを有する除湿空調装置において、該吸着材が

A) フレームワーク密度が $10.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以下、

B) 細孔径が 3 \AA 以上 10 \AA 以下、かつ

C) 微分吸着熱が 40 kJ/mol 以上 65 kJ/mol 以下であるゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置。

【請求項8】 該吸着材が、相対蒸気圧 0.05 以上 0.30 以下の範囲に、相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上である相対蒸気圧域を有する吸着材である請求項7記載の除湿空調装置。

【請求項9】 吸着材が、相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項7又は8記載の除湿空調装置。

【請求項10】 該ゼオライトが骨格構造にアルミニウムとリンを含むゼオライトであることを特徴とする請求項7～9項のいずれか1項に記載の除湿空調装置。

【請求項11】 該ゼオライトがアルミノフォスフェー

トである請求項7～10のいずれか1項に記載の除湿空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の吸着材を用いた吸着ヒートポンプ、及び該吸着材を用いた車両用空調装置並びに除湿空調装置に関する。

【0002】

【従来の技術】吸着ヒートポンプや除湿空調装置においては、吸着質、例えば水を吸着した吸着材を再生するために、吸着材を加熱して吸着質を脱着させ、乾燥した吸着材を吸着質の吸着に使用する温度まで冷却して再度吸着質の吸着に使用する。比較的高温(120°C 以上)の排熱、温熱を、吸着材の再生熱源として利用する吸収式ヒートポンプが既に実用化されている。しかし一般にコジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水や太陽熱などによって得られる熱は 100°C 以下と比較的低温であるため、現在実用化されている吸収式ヒートポンプの駆動熱源としては利用できず、 100°C 以下、更には $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ の低温排熱の有効利用が求められていた。

【0003】また、吸着ヒートポンプの動作原理は同じでも利用可能な熱源温度によって吸着材に求められる吸着特性が大きく異なる。例えば、高温側の熱源として用いられるガスエンジンコージェネレーションや固体高分子型燃料電池の排熱温度は $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ であり、自動車エンジンの冷却水の温度は $85^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ である。そして冷却側の熱源温度も装置の設置場所によって異なる。例えば自動車の場合はラジエーターで得られる温度であり、ビルや住宅などでは水冷塔や河川水などの温度である。つまり、吸着ヒートポンプの操作温度範囲は、ビルなどに設置する場合には低温側が $25^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ 、高温側が $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、自動車などに設置する場合には低温側が $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 、高温側が $85^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 程度である。このように、排熱を有効利用するためには、低温側熱源と高温側熱源の温度差が小さくても駆動できる装置が望まれている。

【0004】吸着材の周囲が比較的高い温度でも装置が十分に作動するためには、吸着質を低相対蒸気圧で吸着させる必要があり、また使用する吸着材を少量にして装置を小型化するためには吸着材の吸脱着量が多い必要がある。そして吸着質の脱着(吸着材の再生)に低温の熱源を利用するためには脱着温度が低い必要がある。すなわち吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置に用いる吸着材として(1)吸着質を低い相対蒸気圧で吸着し(高温で吸着可能)、(2)吸脱着量が多く、(3)吸着質を高い相対蒸気圧で脱着(低温で脱着可能)する吸着材が望まれている。

【0005】吸着ヒートポンプ用の吸着材としては、一般的にシリカゲルと低シリカアルミナ比のゼオライトが

用いられてきた。しかし、従来吸着ヒートポンプに利用されてきた吸着材は、比較的低温の熱源を吸着ヒートポンプの駆動源として利用するには吸脱着能力が不十分であった。例えば、吸着ヒートポンプ用のゼオライトの代表例として13Xの水蒸気吸着等温線を考えて、相対蒸気圧0.05以下で急激に吸着され、0.05より高い相対蒸気圧域ではゼオライトの水蒸気吸着量は変化しない。吸着剤を再生する際には、周囲の気体の相対湿度を低下させて一度吸着した水分を脱着して除くが、ゼオライト13Xに吸着された水を脱着するには相対蒸気圧を下げる必要があるため、150℃～200℃の熱源が必要であると言われている。

【0006】またヒートポンプ用吸着剤として界面活性剤のミセル構造を鋳型として合成したメソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10など)(特開平9-178292号)が、又、デシカント用に通称A1PO₄と称される多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブ(特開平11-197439号)が検討されている。メソポーラスモレキュラーシーブ(FSM-10)は相対蒸気圧0.20と0.35の範囲で吸着量差は0.25g/gと大きく、有望な素材である(特開平9-178292号:図14のグラフ4;FSM-10)。しかし、比較的低い相対蒸気圧の範囲では吸着量が小さく、吸着量変化が大きい相対蒸気圧の範囲においても吸着量差が小さく、吸着ヒートポンプの性能は不十分である。また、繰り返し使用すると構造が崩れ、吸着材としての機能が低下することが指摘されており、耐久性が課題となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は吸着質を低相対蒸気圧域で吸脱着しうる吸着材を用いた、効率の良い吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の提供を目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、フレームワーク密度、細孔径及び吸着熱が特定の範囲のゼオライトを吸着剤とした吸着ヒートポンプまたは該吸着剤を用いた除湿空調装置、車両用空調装置が本発明の目的を達成することを見い出した。

【0009】すなわち本発明の要旨は、吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発・凝縮を行う蒸発・凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材が

A) フレームワーク密度が10.0T/1,000Å³以上16.0T/1,000Å³以下、

B) 細孔径が3Å以上10Å以下かつ、

C) 微分吸着熱が40kJ/mol以上65kJ/mol以下、であるゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプに存する。他の要旨は吸着材により水分を吸着される処

理空気の流れと、加熱源によって加熱された後前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の流れを有する除湿空調装置において、該吸着材がA) フレームワーク密度が10.0T/1,000Å³以上16.0T/1,000Å³以下、B) 細孔径が3Å以上10Å以下かつC) 吸着熱が40kJ/mol以上、65kJ/mol以下、であるゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置に存する。

【0010】

10 【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。吸着ヒートポンプの操作蒸気圧範囲は、次式で求められる脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ と吸着側相対蒸気圧 $\phi 2$ によって決定され、 $\phi 1$ と $\phi 2$ との間が操作可能な相対蒸気圧範囲である。

【0011】脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ =平衡蒸気圧(Tlow1)/平衡蒸気圧(Thigh)

吸着側相対蒸気圧 $\phi 2$ =平衡蒸気圧(Tcool)/平衡蒸気圧(Tlow2)

20 ここで、高温熱源温度Thighは吸着材から吸着質を脱着して吸着材を再生する際に加熱する熱媒の温度を、低温熱源温度Tlow1は凝縮部の吸着質の温度を、低温熱源温度Tlow2は再生後の吸着材を吸着に共する際に冷却する熱媒の温度を、冷熱生成温度Tcoolは蒸発部の吸着質の温度すなわち生成した冷熱の温度を、意味する。なお、平衡蒸気圧は吸着質の平衡蒸気圧曲線を用いて、温度から求めることができる。

【0012】以下、吸着質が水である場合の操作蒸気圧範囲を例示する。高温熱源温度80℃、低温熱源温度30℃の場合、操作蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.09 \sim 0.29$ である。同様に高温熱源温度が60℃の場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.21 \sim 0.29$ である。また、自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合については特開2000-140625号に詳細に記載されている。この報告を基に推算すると、高温熱源温度約90℃、低温熱源温度30℃である。この場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$ である。

40 【0013】以上より、ガスエンジンコージェネレーション、固体高分子型燃料電池または自動車エンジンの排熱を利用して吸着ヒートポンプを駆動する場合、操作相対水蒸気圧範囲は $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.05 \sim 0.30$ 、さらに限定すれば $\phi 1 \sim \phi 2 = 0.06 \sim 0.29$ となると考えられる。つまり、加熱によって相対水蒸気圧を下げて吸着材の再生する際に、相対水蒸気圧が0.05、好ましくは0.06以上の範囲で脱着が完了しなければならない。一方、吸着という点では、相対蒸気圧0.30、好ましくは0.29以下の範囲で十分な吸着量が得られなければならない。つまり、この操作湿度範囲の中で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。したがって通常は相対蒸気圧0.05～0.30の範囲において、好

ましくは0.06~0.29の範囲において吸着量が大きく変化する材料が好ましい。

【0014】例えば吸着ヒートポンプにより、5.0kW (=18,000kJ)の冷房能力を得る場合について想定する。ここで、5.0kWは木造南向き和室16畳程度、または一般的な自動車のエアコンに使用されるエアコンの冷房能力である。水の蒸発潜熱量は約2500kJ/kgであり、吸脱着の切り替えサイクルを10分(6回/時間)とすると、吸着量が0.18g/gである場合、吸着材は6.7kg必要となる。吸着材必要量Xkg=18000kJ/(2500kJ×0.18kg/kg×6回/hr)=6.7kg。同様に吸着量が0.15g/gであると8kg必要となる。また、切り替えサイクルが6分(10回/時間)となると0.18g/gである場合4.0kg、0.15g/gである場合4.8kgとなる。吸着量が多い程良いが、車両、例えば自動車など、吸着ヒートポンプの大きさが限られたに搭載するには吸着材の重量および容積は少ない程良い。この相反する要求を両立させるためには吸着量を増やすことが必要であり、吸着量が0.18g/g以上、さらには0.20g/g以上の吸着材が好ましいと考えられる。

【0015】ここで、吸着ヒートポンプや除湿空調装置は、吸着材が吸着質を吸脱着する能力を駆動源として利用している。除湿空調装置においては処理空気中の水分が吸着質である。吸着ヒートポンプにおいては吸着質である吸着質として、水、エタノールおよびアセトンなどが使用できるが、中でも安全性、価格、蒸発潜熱の大きさから、水が最も好ましい。吸着質は蒸気として吸着材に吸着されるが、吸着材は、狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きい材料が好ましい。狭い相対蒸気圧範囲で吸着量の変化が大きいと、同じ条件で同等の吸着量を得るために必要な吸着材の量を減らし、冷却熱源と加熱熱源の温度差が小さくても吸着ヒートポンプを駆動できるからである。

【0016】以下、本発明の吸着ヒートポンプに用いられる吸着剤(以下、本発明の吸着剤ということがある。)について説明する。本発明では吸着材としてゼオライトを用いるが、そのフレームワーク密度は10.0T/1,000Å³以上16.0T/1,000Å³以下、好ましくは10.0T/1,000Å³以上15.0T/1,000Å³以下である。ここでフレームワーク密度とは、ゼオライトの1,000Å³あたりの酸素以外の骨格を構成する元素の数を意味し、この値はゼオライトの構造により決まるものである。

【0017】即ち、フレームワーク密度は細孔容量と相関があり、一般的に、より小さいフレームワーク密度のゼオライトがより大きい細孔容量を有し、したがって吸着容量が大きくなる。フレームワーク密度が16.0T/1,000Å³より大きいと吸着可能な細孔容積が小

さくなり、吸着量が不十分となるため吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置の吸着材として適さない。一方、フレームワーク密度が10.0T/1,000Å³より小さいと吸着可能な細孔容積は大きくなるが物質の密度が小さくなるため好ましくない。

【0018】尚、IZAのAtlas Of Zeolite Structure Types (1996, ELSEVIER)に構造とフレームワーク密度の関係、細孔径が記載されている。上記フレームワーク密度を満たすゼオライトの構造としては、IZAが定めるコードで示すと、AFG、MER、LIO、LOS、PHI、BOG、ERI、OFF、PAU、EAB、AFT、LEV、LTN、AEI、AFR、AFX、GIS、KFI、CHA、GME、THO、MEI、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、DFO、EMT、AFY、*BEA等があり、好ましくはAEI、GIS、KFI、CHA、GME、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、EMT、AFY、*BEAが挙げられる。

【0019】又、ゼオライトの構造は、International Zeolite Association(IZA)が定めるゼオライト構造においてCHA構造、AEI構造又はERI構造を有するゼオライトが好ましい。尚、ゼオライトの構造は粉末XRD(粉末X線回折によりXRDパターンを測定し、Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolite (1996, ELSEVIER)に記載されたXRDパターンと比較して決定する。

【0020】尚、上記例示に限らず、フレームワーク密度がこの領域内にあれば、本発明においての吸着材として好適に使用できると考えられる。本発明の吸着材の細孔径は3Å以上10Å以下である。中でも、3Å以上、8Å以下が好ましく、3Å以上、7.5Å以下が好ましい。細孔径が10Åより大きいと目的とする相対湿度で吸着が起こらなくなるため不適であり、細孔径が3Åより小さいと吸着質である水分子が吸着材に拡散しにくくなり不適である。特に、骨格構造にアルミニウムとリンを含むゼオライト、更には、疎水性を示し、ALPOと称されるアルミノフォスフェートにおいて、この傾向が顕著である。

【0021】更に、本発明の吸着材は微分吸着熱が40kJ/mol以上65kJ/mol以下である。即ち、100℃以下の熱源で脱着する必要がある吸着ヒートポンプ及び除湿空調装置の吸着材では脱着しやすいことも重要な特性である。脱着しやすいは吸着力と反比例する。よって、吸着の度合いを示す指標である吸着熱は水の凝縮潜熱に近いことが望ましく、またこれ以上小さくなることはなく、40kJ/mol以上である。又、我々の検討によれば、微分吸着熱が65kJ/molより大きいと100℃以下の熱源で脱着することが困難となる。よって、水の凝縮潜熱以上、65kJ/mol以下の微分吸着熱

を示すゼオライトが好ましい。微分吸着熱は、異なる温度で吸着等温線を測定し、クラジウス-クラペイロンの式から算出する。今回は25℃と40℃の二温度で吸着等温線を測定し、その結果から微分吸着熱を算出する方法を採用した。

【0022】本発明の吸着材は上記三条件を同時に満たすことが必要で、一つでも条件を満たさない材料は本発明の目的には適さない。本発明の吸着材であるゼオライトは、骨格構造にアルミニウムとリンを含むのが好ましい。ここでいうゼオライトは天然のゼオライトでも人工のゼオライトでもよく、例えば人工のゼオライトではInternational Zeolite Association (IZA)の規定によるアルミノフォスフェート類が含まれる。通称ALPOと称されアルミノフォスフェートが特に好ましい。

【0023】本発明で用いる特に好ましい吸着材の具体例としてALPO-34、ALPO-18、ALPO-17が挙げられ、前二者が特に好ましい。ALPO-34はCHA型(フレームワーク密度=14.6T/1,000Å³、細孔径3.8×3.8Å)のゼオライト、ALPO-18はAEI型(フレームワーク密度=14.8T/1,000Å³、細孔径3.8×3.8Å)のゼオライト、ALPO-17はERI型(フレームワーク密度=15.7T/1000Å³、細孔径3.6×5.1Å)のゼオライトである。

【0024】更に、本発明で用いる吸着材は、相対蒸気圧0.05以上0.30以下の範囲に、相対蒸気圧が0.15変化したときに水の吸着量変化が0.18g/g以上、好ましくは0.20g/g以上である相対蒸気圧領域を有する吸着材であり、好ましくは、相対蒸気圧0.05以上0.20以下の範囲に、相対蒸気圧が0.15変化したときに水の吸着量変化が0.18g/g以上、好ましくは0.20g/g以上である相対蒸気圧領域を有する吸着材である。尚、本発明の水蒸気吸着等温線は、吸着温度25℃における吸着等温線であり、相対蒸気圧と水の吸着量変化は水蒸気吸着等温線から求められる。

【0025】本発明の特徴の1つは上記特性を有する吸着材を用いる点にある。この吸着材は吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を代表とする、吸着質の吸脱着部を備えた従来公知の各種の空調装置の吸着部に使用できる。なお、該除湿空調装置とはいわゆるデシカント空調装置と同義である。また、狭い範囲の相対蒸気圧変化で大きな吸着量変化を得られることから、吸着材の充填量が限られる吸着ヒートポンプ、例えば車両用空調装置等に適している。

【0026】以下、上記した吸着材を用いる本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置の作用について、図1に記載した機器構成の吸着ヒートポンプにより具体的に説明するが、本発明の吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置はこれに限定されるものではない。本発明の吸着

ヒートポンプの一例の概念図を図1に示す。図1に示す吸着ヒートポンプは、吸着質を吸脱着可能な吸着材と、吸着材が充填され吸着質の吸脱着により発生した熱を熱媒に伝達する吸脱着部である吸着塔1および2と、吸着質の蒸発により得られた冷熱を外部へ取り出す蒸発器4と、吸着質の凝縮により得られた温熱を外部へ放出する凝縮器5から構成されている。なお、吸着ヒートポンプを操作する場合には運転に必要な吸脱着量を得られるように環境温度における吸着等温線から操作条件を求め、通常は装置を運転する上で最大の吸脱着量を得られるように決定する。

【0027】図4に示すごとく、吸着材が充填された吸着塔1及び2は、吸着質配管30により相互に接続され、該吸着質配管30には制御バルブ31〜34を設ける。ここで、吸着質は吸着質配管内で吸着質の蒸気または吸着質の液体及び蒸気との混合物として存在する。吸着質配管30には蒸発器4及び凝縮器5が接続されている。吸着塔1及び2は蒸発器4、凝縮器5の間に並列に接続されており、凝縮器5と蒸発器4の間には凝縮器にて凝縮された吸着質を蒸発器4に戻すための戻し配管3を設ける。なお、符号41は蒸発器4からの冷房出力となる冷水の入口、符号51は凝縮器5に対する冷却水の入口である。符号42及び52はそれぞれ冷水及び冷却水の出口である。また、冷水配管41及び42には、室内空間(空調空間)と熱交換するための室内機300と、冷水を循環するポンプ301が接続されている。

【0028】また、吸着塔1には熱媒配管11が、吸着塔2には熱媒配管21がそれぞれ接続され、該熱媒配管11及び21には、それぞれ切り替えバルブ115及び116並びに215及び216が設けてある。また、熱媒配管11及び21はそれぞれ吸着塔1及び2内の吸着材を加熱または冷却するための加熱源または冷却源となる熱媒を流す。熱媒は、特に限定されず、吸着塔内の吸着材を有効に加熱・冷却できればよい。

【0029】温水は切り替えバルブ115、116、215、及び216の開閉により、入口113及び/又は213より導入され、各吸着塔1及び/又は2を通過し、出口114及び/又は214より導出される。冷却水も同様の切り替えバルブ115、116、215、及び216の開閉により、入口111及び/又は211より導入され、各吸着器1及び/又は2を通過し、出口112及び/又は212より導出される。また、熱媒配管11及び/又は21には、図示しないが外気と熱交換可能に配設された室外機、温水を発生する熱源、熱媒を循環するポンプが接続されている。熱源としては特に限定されず、例えば自動車エンジン、ガスエンジンやガスタービンなどのコジェネレーション機器および燃料電池などが挙げられ、また、自動車用として用いる時には、自動車エンジン、自動車用燃料電池が好ましい熱源の例として挙げられる。

【0030】図1を用いて吸着式ヒートポンプの運転方法について説明する。第1行程では制御バルブ31及び34を閉鎖、制御バルブ32及び33を解放し、吸着塔1において再生工程を、吸着塔2において吸着工程を行う。また、切り替えバルブ115、116、215、及び216を操作し、熱媒パイプ11には温水を、熱媒パイプ21には冷却水を流通させる。

【0031】吸着塔2を冷却する際には冷却塔等の熱交換器によって外気、河川水等と熱交換して冷やされた冷却水を熱媒パイプ21を通して導入し、通常30～40℃程度に冷却される。また、制御バルブ32の開操作により蒸発器4内の水は蒸発し、水蒸気となって吸着塔2に流れ込み、吸着材に吸着される。蒸発温度での飽和蒸気圧と吸着材温度（一般的には20～50℃、好ましくは20～45℃、更に好ましくは30～40℃）に対応した吸着平衡圧との差により水蒸気移動が行われ、蒸発器4においては蒸発の気化熱に対応した冷熱、即ち冷房出力が得られる。冷却水の温度と生成する冷水温度との関係から吸着側相対蒸気圧 $\phi 2$ （ここで $\phi 2$ は生成する冷水温度における吸着質の平衡蒸気圧を、冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 2$ は本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きくなるよう運転することが好ましい。 $\phi 2$ が本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さい場合には、吸着材の吸着能を有効に利用できず、運転効率が悪くなるからである。 $\phi 2$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 2$ における吸着量が通常0.20以上、好ましくは0.29以上、より好ましくは0.30以上となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。

【0032】再生工程にある吸着塔1は通常40～100℃、好ましくは50～98℃、更に好ましくは60～95℃の温水により加熱され、前記温度範囲に対応した平衡蒸気圧になり、凝縮器5の凝縮温度30～40℃（これは凝縮器を冷却している冷却水の温度に等しい）での飽和蒸気圧で凝縮される。吸着塔1から凝縮器5へ水蒸気が移動し、凝縮されて水となる。水は戻し配管3により蒸発器4へ戻される。冷却水の温度と再生に利用される熱媒（温水）温度との関係から脱着側相対蒸気圧 $\phi 1$ （ここで $\phi 1$ は冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧を、再生に利用される熱媒（温水）温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 1$ は本発明で規定する吸着剤が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より小さくなるよう運転することが好ましい。もし、 $\phi 1$ が本発明で規定する吸着剤が急激に水蒸気を吸着する相対蒸気圧より大きいと、本発明で規定する吸着剤の優れた吸着量が有効に利用できないからである。 $\phi 1$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 1$ における吸着量が通常0.06以下、好ましくは0.05以下となる温度条件で吸着ヒートポ

ンプを運転する。なお、 $\phi 1$ における吸着質の吸着量と $\phi 2$ における吸着質の吸着量との差が、通常0.18g/g以上、好ましくは0.20g/g以上、さらに好ましくは0.25g/g以上となるように運転する。以上が第1行程である。

【0033】次の第2行程では、吸着塔1が吸着工程、吸着塔2が再生工程となるように、制御バルブ31～34及び切り替えバルブ115、116、215、及び216を切り替えることで、同様に蒸発器4から冷熱、即ち冷房出力を得ることができる。以上の第1及び第2工程を順次切り替えることで吸着ヒートポンプの連続運転を行う。

【0034】なお、ここでは2基の吸着塔を設置した場合の運転方法を説明したが、吸着材が吸着した吸着質の脱着を適宜おこなうことにより、いずれかの吸着塔が吸着質を吸着できる状態を維持できれば吸着塔は何基設置してもよい。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

合成例1 ALPO-34の合成

ALPO-34をMicroporous and Mesoporous Materials 30, (1999), 145-153にしたがって合成した。

【0036】85%リン酸7.7gと水20gの溶液にベーマイト4.6g（25%含水）を加え1時間攪拌した。これにモルホリン7.25gと水38.4gの溶液を加え、さらに47%フッ化水素水溶液を加えて3時間攪拌した。これをテフロン（登録商標）内張りのステンレス製オートクレーブに仕込み、200℃で10日間加熱した。生成物を濾過、水洗、乾燥し、560℃6時間空気気流下焼成する事により、ALPO-34を得た。このゼオライトのXRDを測定したところ、CHA構造であった。

合成例2 ALPO-18の合成

ALPO-18を特公平1-57041にしたがって合成した。85%リン酸16.1gと水30gの溶液にベーマイト9.52g（25%含水）を加え、1時間攪拌した。これに35%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液39.38g、37%塩酸2.27gを加え、3時間攪拌した。これをテフロン内張りのステンレス製オートクレーブに仕込み、150℃14日間加熱した。生成物を濾過、水洗、乾燥し、560℃6時間空気気流下焼成する事により、ALPO-18を得た。このゼオライトのXRDを測定したところ、AEI構造であった。

実施例1～2

合成例1のALPO-34（実施例1）、合成例2のALPO-18（実施例2）について、以下の方法で25℃における水蒸気吸着温線を求めた。

【0037】吸着等温線測定装置：ベルソーブ18（日本ベル（株））

空気高温槽温度 : 50℃、
吸着温度 : 25℃、
初期導入圧力 : 3.0 Torr、
導入圧力設定点数 : 0、
飽和蒸気圧 : 23.76 mmHg、
平衡時間 : 500秒。

【0038】ALPO-34の25℃及び40℃における水蒸気の吸着等温線を図2に示す。図2から吸着温度25℃における吸着等温線において、相対蒸気圧0.06付近で急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲0.05～0.20の吸着量変化量は0.24 g/gであることがわかる。尚、ALPO-34のフレームワーク密度は14.6 T/1,000 Å³、細孔径は3.8×3.8 Åである。又、図2に示す25℃と40℃での吸着等温線からクラジウス-クラペイロンの式を用いて微分吸着熱を求めると約60 kJ/molとなる。

【0039】ALPO-18の吸着温度25℃における水蒸気の吸着等温線を図3に示す。吸着等温線図3から相対蒸気圧0.08付近で急激に水蒸気を吸着しており、相対蒸気圧範囲0.05～0.20の吸着量変化量は0.30 g/gであることがわかる。尚、ALPO-18はフレームワーク密度が14.8 T/1,000 Å³、細孔径が3.8×3.8 Åである。図3に示すとおり25℃と40℃での吸着等温線からクラジウス-クラペイロンの式を用いて微分吸着熱を求めると約60 kJ/molとなる。

【0040】参考例1

図4に、多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブのAFI型（フレームワーク密度=17.3 T/1,000 Å³、細孔径7.3×7.3 Å）ゼオライトであるALPO-5の吸着等温線（Colloid Polym Sci 277, p 83～88（1999）, Fig. 1（吸着温度30℃）より引用）の吸着等温線を示す。ALPO-5は相対蒸気圧0.25～0.40の範囲で吸着量が急激に上昇し、相対蒸気圧0.05～0.3の範囲で吸脱着させることは可能であるが、相対蒸気圧0.15～0.30の範囲での吸着量変化は0.14 g/gである。

【0041】参考例2

図5にFAU型ゼオライト13X（フレームワーク密度=12.7 T/1,000 Å³、細孔径7.4×7.4×7.4 Å）の25℃の吸着等温線を示す（出典：蓄熱・増熱技術（蓄熱・増熱技術編集委員会編）、株式会社アイピーシー、P342）。FAU構造である13Xはフレームワーク密度が12.7 T/1,000 Å³と小さく、かつ細孔径も7.4×7.4×7.4 Åと10 Åより小さく適しているが、図5に示すように極めて低い相対蒸気圧域で吸着がおこり本発明で用いる相対蒸気圧域

での吸着量差は小さく、実用に耐えない。相対蒸気圧0.05は図5では1.19 Torr、相対蒸気圧0.20は4.75 Torr、相対蒸気圧0.30は7.13 Torrとなり、本発明で用いる0.05～0.20の範囲、図5では1.19～4.75 Torrでの吸着量差は約0.06 g/gである。これは13Xの微分吸着熱が全範囲において65 kJ/molより大きいため、極めて低相対蒸気圧域で吸着がおこるためである。ゼオライト13Xの微分吸着熱を図6に示す（出典：蓄熱・増熱技術（蓄熱・増熱技術編集委員会編）、株式会社アイピーシー、P342）。

【0042】

【発明の効果】本発明で用いる吸着材は、従来のシリカゲルやゼオライトと比較して同じ相対蒸気圧範囲において吸着量がより多く変化するため、ほぼ同じ重量の吸着材を用いてより多くの除湿効果を発生できる。更に、本発明の、比較的低い相対蒸気圧の範囲で大きな吸脱着量変化を示す吸着材を利用した吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置は、吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能になるため、従来に比べて低温の熱源を利用して、効率よく吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を駆動することができ。すなわち、本発明の吸着材によれば、100℃以下の比較的低温の熱源で駆動する吸着ヒートポンプおよび除湿空調装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】吸着ヒートポンプの概念図である。

【図2】ALPO-34の25℃及び40℃の水蒸気吸着等温線である。

【図3】ALPO-18の25℃及び40℃の水蒸気吸着等温線である。

【図4】ALPO-5の水蒸気吸着等温線である。

【図5】ゼオライト13Xの水蒸気吸着等温線である。

【図6】ゼオライト13Xの微分吸着熱図である。

【符号の説明】

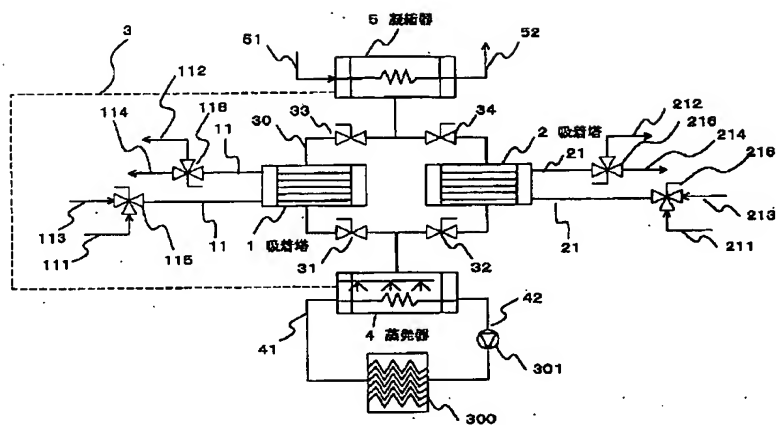
- 1 吸着塔
- 2 吸着塔
- 3 吸着質配管
- 4 蒸発器
- 5 凝縮器
- 11 熱媒配管
- 111 冷却水入口
- 112 冷却水出口
- 113 温水入口
- 114 温水出口
- 115 切り替えバルブ
- 116 切り替えバルブ
- 21 熱媒配管
- 211 冷却水入口
- 212 冷却水出口
- 213 温水入口
- 214 温水出口

215 切り替えバルブ
 216 切り替えバルブ
 30 吸着質配管
 31 制御バルブ
 32 制御バルブ
 33 制御バルブ
 34 制御バルブ

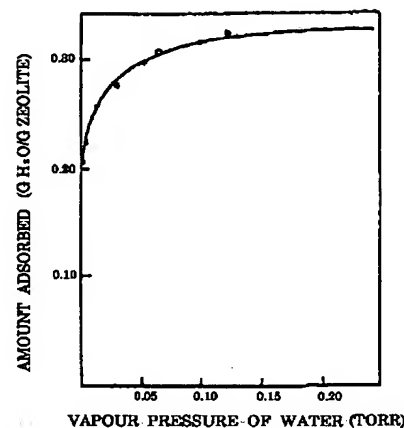
* 300 室内機
 301 ポンプ
 41 冷水配管 (入口)
 42 冷水配管 (出口)
 51 冷却水配管 (入口)
 52 冷却水配管 (出口)

*

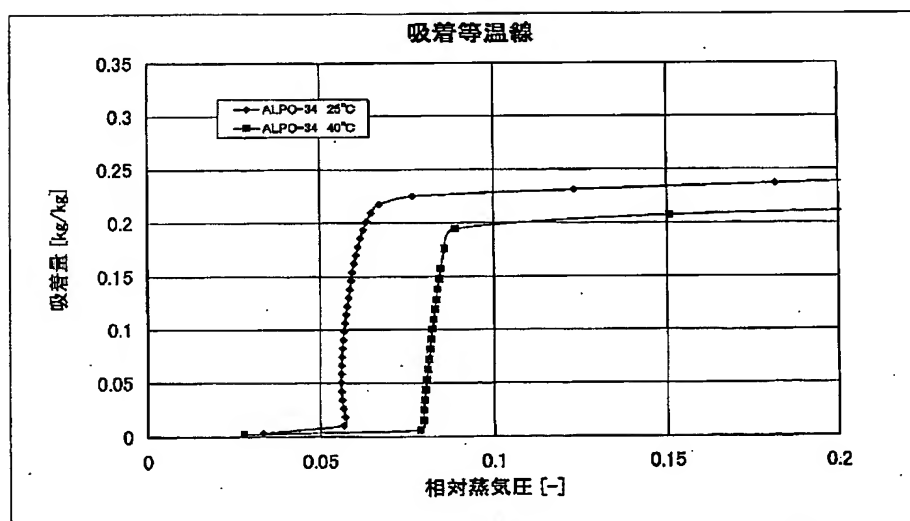
【図1】



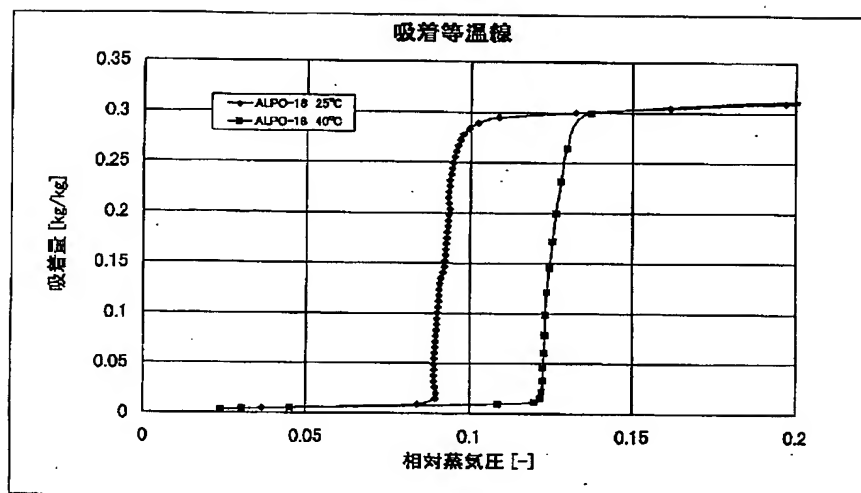
【図5】



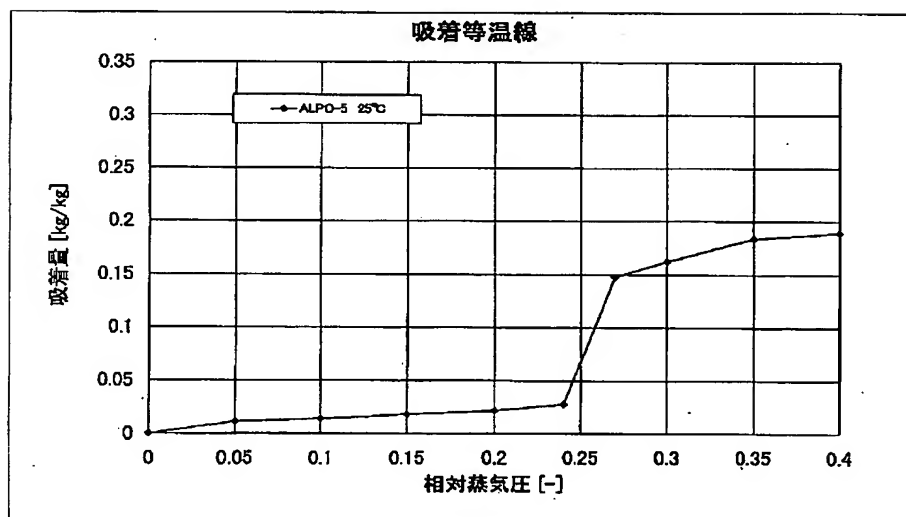
【図2】



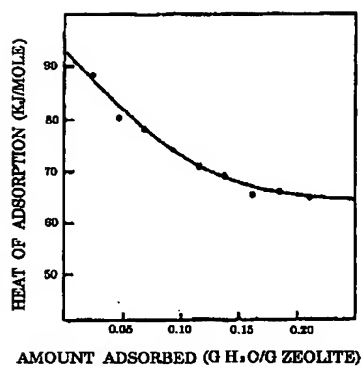
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 1 J	20/34		B 0 1 J 20/34	G
B 6 0 H	1/32	6 2 1	B 6 0 H 1/32	6 2 1 J
	3/00		3/00	A

(72)発明者	武脇 隆彦	(72)発明者	渡辺 展
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
	三菱化学株式会社内		三菱化学株式会社内

(72)発明者	宅見 英昭	F ターム (参考)	3L093 NN04 PP14 PP15
	三重県四日市市東邦町1番地		4D012 BA02 CB16 CD04 CG01 CG05
	三菱化学株式会社内		CG10 CK01

(72)発明者	山崎 正典		4D052 AA08 CD01 DA08 GB14 HA03
	茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号		4G066 AA61B BA23 BA36 BA38
	三菱化学株式会社内		CA43 DA03 GA04

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第5部門第3区分
 【発行日】平成17年6月16日(2005.6.16)

【公開番号】特開2003-114067(P2003-114067A)
 【公開日】平成15年4月18日(2003.4.18)
 【出願番号】特願2001-309856(P2001-309856)
 【国際特許分類第7版】

F 2 5 B 17/08
 B 0 1 D 53/04
 B 0 1 D 53/26
 B 0 1 D 53/28
 B 0 1 J 20/18
 B 0 1 J 20/34
 B 6 0 H 1/32
 B 6 0 H 3/00

【F I】

F 2 5 B	17/08	Z
B 0 1 D	53/04	F
B 0 1 D	53/26	1 0 1 D
B 0 1 D	53/28	
B 0 1 J	20/18	A
B 0 1 J	20/34	G
B 6 0 H	1/32	6 2 1 J
B 6 0 H	3/00	A

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月24日(2004.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸着質と、吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部と、該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部と、該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、該吸着材がA) フレームワーク密度が $10.0\text{ T}/1,000\text{ A}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1,000\text{ A}^3$ 以下、B) 細孔径が 3 A 以上 10 A 以下、かつC) 微分吸着熱が 40 kJ/mol 以上 65 kJ/mol 以下、であるゼオライトであることを特徴とする吸着ヒートポンプ。

【請求項2】

該吸着材が、相対蒸気圧 0.05 以上 0.30 以下の範囲に、相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上である相対蒸気圧域を有する吸着材である請求項1に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項3】

吸着材が、相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項1又は2に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項4】

該ゼオライトが、骨格構造にアルミニウムとリンを含むゼオライトであることを特徴と

する請求項1～3のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項5】

該ゼオライトがアルミノフォスフェートである請求項1～4のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の吸着ヒートポンプを車両室内の空調に使用することを特徴とする車両用空調装置。

【請求項7】

吸着材により水分が吸着される処理空気の経路と、加熱源によって加熱された後、前記水分吸着後の吸着材中の水分を脱着して再生する再生空気の経路とを有する除湿空調装置において、該吸着材がA) フレームワーク密度が $10.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以下、B) 細孔径が 3 \AA 以上 10 \AA 以下、かつC) 微分吸着熱が 40 kJ/mol 以上 65 kJ/mol 以下であるゼオライトであることを特徴とする除湿空調装置。

【請求項8】

該吸着材が、相対蒸気圧 0.05 以上 0.30 以下の範囲に、相対蒸気圧が 0.15 変化したときに水の吸着量変化が 0.18 g/g 以上である相対蒸気圧域を有する吸着材である請求項7に記載の除湿空調装置。

【請求項9】

吸着材が、相対蒸気圧 0.05 での吸着量が 0.05 g/g 以下である請求項7又は8に記載の除湿空調装置。

【請求項10】

該ゼオライトが骨格構造にアルミニウムとリンを含むゼオライトであることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の除湿空調装置。

【請求項11】

該ゼオライトがアルミノフォスフェートである請求項7～10のいずれか1項に記載の除湿空調装置。

【請求項12】

吸着材を加熱して吸着質を脱着させ、乾燥した吸着材を吸着質の吸着に使用する温度まで冷却して再度吸着質の吸着に使用する吸着材の使用方法において、該吸着材がA) フレームワーク密度が $10.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以上 $16.0\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ 以上、B) 細孔径が 3 \AA 以上 10 \AA 以下、かつC) 微分吸着熱が 40 kJ/mol 以上 65 kJ/mol 以下、であるゼオライトであることを特徴とする吸着材の使用方法。